

CARBON PASTE ELECTRODE

Patent Number: JP1196807
Publication date: 1989-08-08
Inventor(s): OKAMOTO KOICHI
Applicant(s):: NEC CORP
Requested Patent: ☐ JP1196807
Application Number: JP19880023161 19880202
Priority Number(s):
IPC Classification: H01G9/00
EC Classification:
Equivalents: JP2722477B2

Abstract

PURPOSE: To stabilize the substantial packing density of activated powder carbon, by forming a carbon paste electrode of the activated powder carbon of phenolic resin and a sulfuric acid in which poly-4-vinylpyridine of a specified value is dissolved.

CONSTITUTION: An electric double layer capacitor is constructed of carbon paste electrodes 1, a porous separator 2, insulative gaskets 3, conductive separators 4 and a basic cell 5. Each electrode 1 is formed of the mixture of activated powder carbon of phenolic resin and a water solution of a sulfuric acid. The water solution of the sulfuric acid contains poly-4-vinylpyridine of 0.1-0.8wt.%. Thereby the substantial packing density of the activated powder carbon is stabilized.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平1-196807

⑤ Int. Cl.⁴
H 01 G 9/00識別記号
3 0 1庁内整理番号
7924-5E

⑬ 公開 平成1年(1989)8月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 カarbonペースト電極

⑰ 特 願 昭63-23161

⑱ 出 願 昭63(1988)2月2日

⑲ 発 明 者 岡 元 孝 一 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

1. 発明の名称

カarbonペースト電極

2. 特許請求の範囲

フェノール樹脂系粉末活性炭と硫酸水溶液との混合物を両電極とする電気二重層コンデンサ用カarbonペースト電極において、前記硫酸水溶液にポリ-4-ビニルピリジンが0.1~0.8重量%含まれることを特徴とする電気二重層コンデンサ用カarbonペースト電極。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、カarbonペースト電極に係わり、とくに電気二重層コンデンサ用のカarbonペースト電極に関する。

〔従来の技術〕

カarbonペースト電極を用いた電気二重層コン

デンサは、例えば次の構成からなる。すなわち、リング状の非導電性ガスケットとその片面を完全に封止するイオン不透過の導電性セパレータで形成されるガスケット内の凹部に充填される粉末活性炭と電解質溶液からなるカarbonペースト電極との一対が、絶縁性でイオン透過性を有する多孔性セパレータを介して合体され、カarbonペースト電極対が非導電性ガスケットおよび導電性セパレータにより保持され、外界から遮断され、かつ多孔性セパレータにより電氣的に絶縁される構造からなる。

この種の電気二重層コンデンサ（以後基本セルと称す）の電極となるカarbonペースト電極としては、従来、電解質に硫酸が使われている。また、粉末活性炭としては、主に素灰系活性炭が使われている。このカarbonペースト電極においては、ペースト内の活性炭粉末と硫酸との分離の抑制、および自己放電特性の安定化を目的として、硫酸にポリ-4-ビニルピリジン（以下、P4VPと称す）を溶解させ、界面活性剤およびバインダー

としての機能を持たせていた。

一方、カーボンペーストは、基本セル内に、ドクターナイフ工法により充填される。よって、当工法に適した流動性と粘度を保持しなければならない。特に粘度が高くなり、かつ流動性がなくなると、基本セル内へ充填されるカーボンペースト重量が減少し、基本セル内に占める、カーボンペーストの体積使用効率 V_p 〔%〕が低下する。そのために、カーボンペースト中の硫酸と粉末活性炭の混合重量比は、ある適度な範囲に限定される。さらに、硫酸と粉末活性炭の混合重量比により、カーボンペースト中の粉末活性炭の充填密度 ρ_c 〔g/cd〕が定まる。電気二重層コンデンサの静電容量は、上述の ρ_c と V_p に依存し、実際の粉末活性炭の充填密度である $\rho_c \times \frac{V_p}{100}$ に比例して定まる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の素灰系粉末活性炭に比し、フェノール樹脂系粉末活性炭と、P4VPを溶解した硫酸とでカーボンペーストを調製すると、P4VPの溶解

量%の範囲で溶解した硫酸からなる。

〔実施例〕

次に本発明の実施例を詳述する。

〔実施例1〕

第4図は、本発明のカーボンペースト電極を適用した電気二重層コンデンサの基本セルの縦断面図である。図中、1はカーボンペースト電極、2はイオン透過性で非電子伝導性の多孔性セパレータ、3は絶縁性のガスケット、4は導電性セパレータ、5は基本セルである。第5図は、基本セル5の積層体6の外観図である。

平均粒子径 $2\mu m$ （光透過式遠心沈降法による）、比表面積 1200 ml/g （BET法による）のフェノール樹脂系粉末活性炭を、第1表の硫酸Aと混合して、流動性を持ったカーボンペーストを調製する。次に厚さ 0.4 mm で、外形 $\phi 23\text{ mm}$ 、内径 $\phi 18\text{ mm}$ に打抜かれたリング状の絶縁性ブチルゴムシートを絶縁性ガスケット3となし、厚さ 0.05 mm で、直径 $\phi 23\text{ mm}$ の円板上に打ち抜かれた、導電性カーボンを配合したホリプロビレン

濃度がカーボンペーストの流動性、粘度、および硫酸対粉末活性炭の混合重量比により大きな影響を与えることが確認された。よって、前述の $\rho_c \times \frac{V_p}{100}$ （ ρ_c ：カーボンペースト中の粉末活性炭の充填密度〔g/cd〕、 V_p ：カーボンペーストが基本セル内に占める体積使用効率〔%〕）をより安定させるために、P4VPの溶解濃度に適正な範囲を与えられなければならない。

〔発明の従来技術に対する相違点〕

上述した従来のカーボンペースト電極に対し、本発明は、フェノール樹脂系粉末活性炭と、P4VPを溶解した硫酸との組合せでカーボンペースト内の粉末活性炭の充填密度と、ドクターナイフ工法による体積使用効率を最適化し、粉末活性炭の実質的な充填密度を安定させるために、硫酸中のP4VP濃度に範囲を与える点に相違点を有する。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のカーボンペースト電極は、フェノール樹脂系粉末活性炭と、P4VPが $0.1 \sim 0.8$ 重

シートを導電性セパレータ4となし、両者を接着して形成された凹部に前述のカーボンペーストをドクターナイフ工法で充填し、カーボンペースト電極1となす。この充填シート一對を厚さ $110\mu m$ 、直径 $\phi 20\text{ mm}$ 、空孔率 18% のポリエチレンを基材とした多孔性セパレータ2を介して合体し、基本セル5を得た。さらに、基本セル5を6枚直列に積層し、本発明例の積層体6を得た。

第1表

| 硫 酸 | 硫酸濃度 〔重量%〕 | P4VP濃度 〔重量%〕 |
|-----|---------------|-----------------|
| A | 38 | 0.45 |
| B | 38 | 0 |

$$P4VP濃度 = \frac{P4VP重量(g)}{硫酸重量(g) + P4VP重量(g)} \times 100$$

次に、カーボンペースト電極1に含まれる硫酸が、第1表の硫酸Bであること以外は、前述の本

発明例と、同一材料・形状・構成の積層体を、合わせて製作した。

A, B両者のカーボンペーストにおける、活性炭の充填密度 ρ_c [g/cd]と、基本セル内でのカーボンペーストの占有する体積使用効率 V_r [%]、および両者の積 $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ を第2表aに示す。

また、A, B両者のカーボンペーストを充填した積層体を、公知を自立型のケーシング構造にかしめ封口し、動作電圧5.5Vの電気二重層コンデンサとなし、それぞれ10個ずつ、静電容量と、自己放電特性を測定したところ、その平均値は第2表bのごとくになった。

第2表

| 硫酸 | a | | | b | |
|----|--------------------|--------------|---|-------------|---------------|
| | ρ_c [g/cd] | V_r [%] | $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ [g/cd] | 静電容量 [F] | 自己放電特性 [F] |
| A | 0.606 | 9.2 | 0.558 | 1.10 | 4.35 |
| B | 0.531 | 9.7 | 0.515 | 1.01 | 4.25 |

ペーストの $\rho_c, V_r, \rho_c \times \frac{V_r}{100}$ を第4表aに電気二重層コンデンサの静電容量、自己放電特性を第4表bに示す。

第3表

| 硫酸 | 硫酸濃度 [重量%] | P4VP濃度 [重量%] |
|----|---------------|-----------------|
| C | 3.8 | 0.1 |
| D | 3.8 | 0.8 |
| E | 3.8 | 1.0 |

$$P4VP濃度 = \frac{P4VP重量[g]}{硫酸重量[g] + P4VP重量[g]} \times 100$$

第4表aより、P4VP濃度が増加するにつれて、 ρ_c は増加し、 V_r は低下する傾向にあることがわかる。 $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ の値は、P4VP濃度1.0重量%で急激に低下している。よって、第4表bの静電容量も、 $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ の値の大小関係と一致している。自己放電特性はほぼ等しくなっている。

以上、実施例1, 2を総括すると、P4VP濃

自己放電特性：直流電圧5Vを24時間印加後、室温で、端子間開放状態で24時間放置した後の残留電圧。

第2表aより、P4VPを溶解した硫酸Aを用いたカーボンペーストの方が、粉末活性炭の充填密度 ρ_c [g/cd]は大きく、逆に基本セル内の体積使用効率は低下し、両者の積 $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ は小さくなっている。また、第2表bより、硫酸Aの方が、静電容量が大きい。これは、第2表aの $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ の値が大きいことによる。また自己放電特性も、硫酸Aの方が優っている。これも、前述したP4VPのバインダー効果によると考えられる。

以上より、硫酸にP4VPを0.45重量%溶解させた方が、カーボンペーストに含まれる活性炭粉末の充填及び、電気特性上優っていると見える。(実施例2)

次に、カーボンペースト電極に含まれる硫酸が第3表の内容の活性炭である以外は、実施例1と同一の材料・形状・構造を有する電気二重層コンデンサを各10個製作した。それぞれのカーボン

度を適正範囲に設定することで、 $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ と、静電容量を安定させ得ることがわかる。

第3表aと第4表aより、P4VP濃度と ρ_c との関係を第1図に、P4VP濃度と V_r との関係を第2図に示す。 ρ_c はP4VP濃度増大に伴い増加し、 V_r は逆に低下することがわかる。

よって、P4VP濃度と、 $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ との関係を図示すると第3図のごとく、上に凸の曲線となり、P4VP濃度が0.1~0.8重量%で $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ がほぼ一定となることが確認された。

第4表

| 硫酸 | a | | | b | |
|----|--------------------|--------------|---|-------------|---------------|
| | ρ_c [g/cd] | V_r [%] | $\rho_c \times \frac{V_r}{100}$ [g/cd] | 静電容量 [F] | 自己放電特性 [F] |
| C | 0.574 | 9.6 | 0.551 | 1.08 | 4.35 |
| D | 0.627 | 8.7 | 0.545 | 1.07 | 4.38 |
| E | 0.636 | 7.8 | 0.503 | 0.99 | 4.36 |

自己放電特性：直流電圧5Vを24時間印加後、室温で、端子間開放状態で24時間放置した後の残留電圧。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明は、フェノール樹脂系粉末活性炭と、P4VPを溶解した硫酸からなるカーボンペースト電極において、P4VP濃度を0.1～0.8重量%にすることで、粉末活性炭の実質充填密度 $\rho_c \times \frac{V_p}{100}$ を安定させる効果があり、その工業的価値は大なるものがある。

1……カーボンペースト電極、2……多孔性セパレータ、3……絶縁性ガスケット、4……導電性セパレータ、5……基本セル、6……積層体。

代理人 弁理士 内 原 晋

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のP4VP濃度と ρ_c [g/cm³]との関係を表わすプロット図、第2図は本発明のP4VP濃度と V_p [%]との関係を表わすプロット図、第3図は、本発明のP4VP濃度と、 $\rho_c \times \frac{V_p}{100}$ [g/cm³]との関係を表わすプロット図、第4図は、本発明例で製作した電気二重層コンデンサの基本セルの縦断面図、第5図は基本セルの積層体の外観図である。

